Beitrag

zur

Kenntnis der Acridine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt

von

Heinrich Schütte
aus Bremen.

Erlangen.
K. b. Hofbuchdruckerei von Aug. Vollrath.
1893.

Meiner teuren Mutter

in

Liebe und Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535711_0228

Einleitung.

Die Stammsubstanz sämtlicher Acridine ist das Acridin, $C_{13}H_9N$, eine in farblosen Nadeln krystallisierende und sublimierende Base, welche sich in den hochsiedenden Bestandteilen des Steinkohlenteers findet und darin zuerst von Graebe und Caro entdeckt wurde. Es ist im Rohanthracen des Steinkohlenteers, auch im rohen Diphenylamin enthalten und ist durch seine intensiv reizende Wirkung auf die Schleimhäute, sowie durch die grünblaue Fluorescenz seiner Salzlösungen charakterisiert.

Graebe und Caro[1]), welche die Base zuerst untersuchten, vermuteten aus dem Verhalten gegen Jodäthyl, sowie aus dem Geruch, dass dieselbe in die Klasse der Chinoline gehöre. Diese Ansicht bestätigte sich auch im Verlaufe ihrer Arbeit.

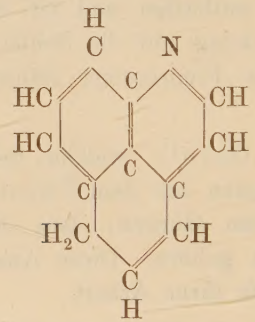
Zur Ermittlung der Konstitution[2]) oxydierten sie das Acridin mit übermangansaurem Kali und erhielten so die Acridinsäure, für die sie die Formel $C_{11}H_7NO_4 + 2H_2O$ feststellten. Beim Erhitzen auf 120° — 130° verlor dieselbe das Krystallwasser und ein Molekül Kohlensäure und verwandelte sich in eine einbasische Säure von der Formel $C_{10}H_7NO_2$. Beim Erhitzen mit Kalk

[1]) Ber. XIII. 99.
[2]) Ber. XIII. 100 u. f.

wurde die Acridinsäure in Chinolin und CO_2 gespalten, wonach sie als Chinolindicarbonsäure betrachtet werden musste. — Die durch Erhitzen der Acridinsäure dargestellte einbasische Säure ist demnach eine Chinolinmonocarbonsäure.

Aus dieser Zusammensetzung der Acridinsäure folgerten sie, dass das Acridin ein Chinolin sei, in dem 2 Atome Wasserstoff durch kohlenstoffhaltige Gruppen ersetzt sind, gemäss der Formel $C_9H_5N(C_3H_4)''$; und zwar schlossen sie aus der grossen Beständigkeit des Acridins gegen Oxydationsmittel, dass die 3 Kohlenstoff- und die 4 Wasserstoffatome nicht in Form zweier offenen Seitenketten im Chinolin enthalten seien, sondern dass sie einem geschlossenen Ringe angehörten.

Demgemäss stellten sie für das Acridin folgende Konstitutionsformel als wahrscheinlich auf:



$= C_{12}H_9N.$

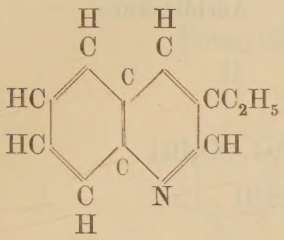
Durch die schönen Untersuchungen von Riedel[1]) wurde dann jedoch festgestellt, dass die Annahme der Konstitution des Acridins nach obiger Formel nicht richtig ist, dass vielmehr das Acridin als ein Anthracen aufgefasst werden muss, in dem eine der beiden die 2 Benzolreste verbindenden CH-gruppen durch Stickstoff ersetzt ist. Die empirische Formel würde demnach

[1]) Ber. XVI. 1610.

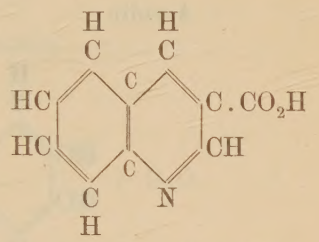
$C_{13}H_9N$ sein, also ein C-atom mehr enthalten, als die von Graebe und Caro aufgestellte Formel.

Riedel kam zu diesem Schluss durch folgende Betrachtungen:

β-Äthylbenzochinolin giebt durch Oxydation β-Benzochinolincarbonsäure:

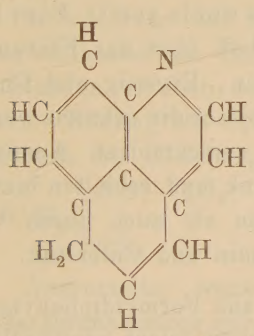


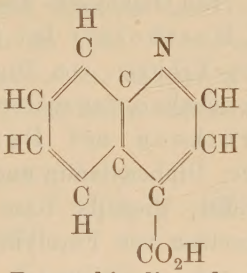
β-Äthylbenzochinolin.



β-Benzochinolincarbonsäure.

Letztere Säure ist nun identisch mit der von Graebe und Caro durch Erhitzen der Acridinsäure auf 130° dargestellten Chinolincarbonsäure. Nach der Formel von Graebe und Caro könnte aber aus dem Acridin nur eine γ-Benzochinolincarbonsäure entstehen:

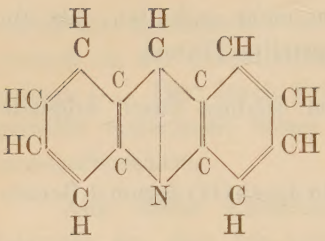




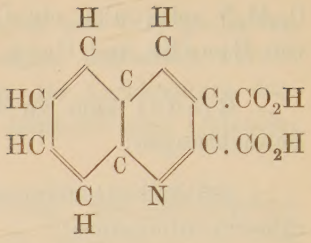
γ-Benzochinolincarbonsäure.

Infolgedessen ist die letztere Acridin-Formel falsch.

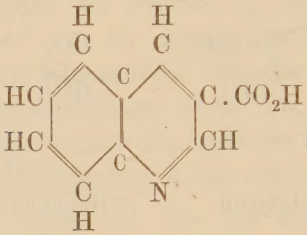
Nach der Formel von Riedel lässt sich jedoch die Bildung der Acridinsäure und der β-Benzochinolinsäure leicht folgendermassen erklären:



Acridin.



Acridinsäure.



β-Benzochinolincarbonsäure.

Zu der Annahme von Riedel, dass das Acridin dem Anthracen analog zusammengesetzt ist, stimmt auch seine Darstellung aus Diphenylamin.

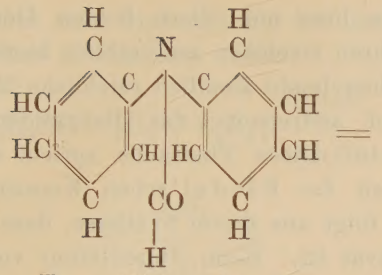
Ein Homologes des Acridins wurde von O. Fischer und Besthorn[1]) bei ihrer Arbeit über das Flavanilin durch Erhitzen von Diphenylamin, Eisessig und Chlorzink erhalten, das später als Methylacridin erkannt wurde. Bernthsen und Bender[2]) verschmolzen Ameisensäure, Diphenylamin und Chlorzink und erhielten hierbei Acridin; dieselbe Base erhielten sie auch durch Verschmelzen von Formyldiphenylamin und Chlorzink.

Die Bildung des Acridins aus Formyldiphenylamin ist nach der Riedel'schen Formel leicht verständlich:

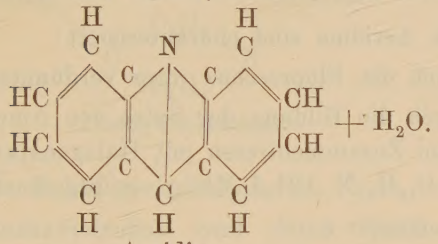
---

[1]) Ber. XVI. 74.

[2]) Ann. 224. 7.

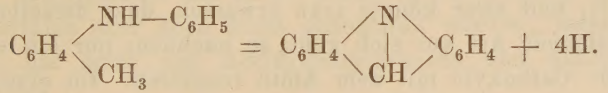


Formyldiphenylamin.

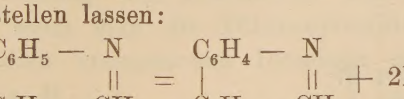


Acridin.

Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Riedel'schen Konstitutionsformel des Acridins ist die pyrogene Bildung desselben von Graebe[1]). Dieser Forscher suchte zu ermitteln, ob sich analog der Bildung von Anthracen aus Orthobenzyltoluol oder derjenigen des Phenanthrens aus Stilben sich Acridin aus Tolylphenylamin oder aus Benzylidenanilin bilde. Wenn seine Konstitution wirklich der des Anthracens entspricht, so ist seine Bildung aus Ortho-Tolylphenylamin wahrscheinlich, nach der Gleichung:



Andrerseits, wenn seine Konstitution der des Phenanthrens analog wäre, müsste es sich aus Benzylidenanilin darstellen lassen:



[1]) Ber. XVII. 1370.

Graebe liess nun diese beiden Derivate durch glühende Röhren streichen und erhielt hierbei aus dem Ortho-Tolylphenylamin ziemlich reichliche Mengen Acridin, während andrerseits das Benzylidenanilin kein Acridin lieferte. Diese Thatsache spricht ebenfalls für die Richtigkeit der Riedel'schen Konstitutionsformel und zugleich folgt aus dieser Synthese, dass das Acridin ein Orthoderivat ist. Beim Durchleiten von Paratolylanilin durch eine glühende Röhre tritt kein Acridin auf.

Die Acridine sind charakterisiert:

1) durch die Fluorescenz ihrer verdünnten Lösungen,
2) durch die Bildung der Salze von Ammoniumbasen beim Zusammentreten mit Halogenalkylen, z. B.: $C_{14}H_{11}N \cdot CH_3J$ Methylacridinjodmethylat[1]),
3) besonders durch ihre Reduzierbarkeit zu nicht basischen Hydroacridinen, welche leicht wieder in die ursprünglichen Basen umgewandelt werden können.

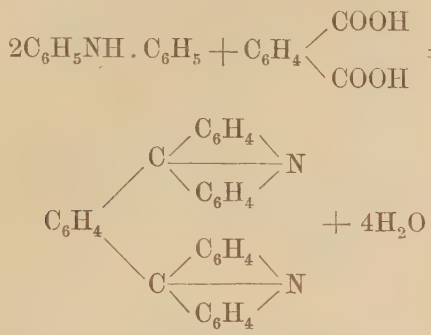
Die Acridine entstehen aus organischen Säuren und rein aromatischen secundären Aminen durch Einwirkung von Chlorzink. Auf diese Weise sind z. B. Acridin, Methylacridin, Phenylacridin, Butylacridin dargestellt worden.[2])

Auch durch Einwirkung von zweibasischen Säuren auf Diphenylamin und ähnliche Basen tritt Reaktion ein[3]), und zwar könnte man erwarten, dass dieselbe in zweifacher Art vor sich geht, je nachdem nur ein oder beide Carboxyle mit dem Amin reagieren. Im ersteren Falle würde man eine Acridylbenzoësäure oder eine Homologe derselben erhalten, im anderen Falle ein Diacridin.

---

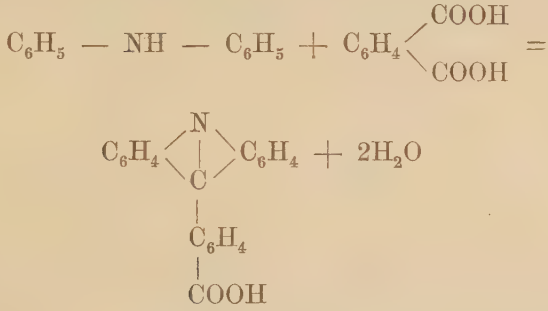
[1]) Ann. 224. 37.
[2]) Ann. 224. 3 u. f.
[3]) Ann. 224. l. c.

Phtalsäure und Diphenylamin könnten demnach in folgender Weise in Reaktion treten:



Phenylendiacridin

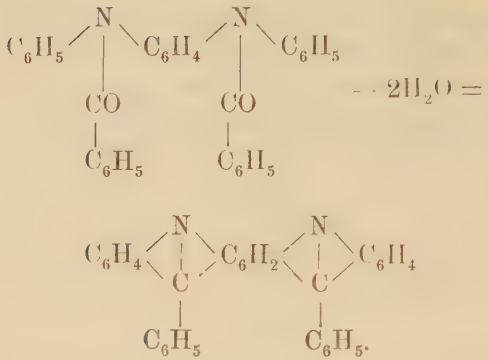
oder aber die Reaktion in folgendem Sinne verlaufen:



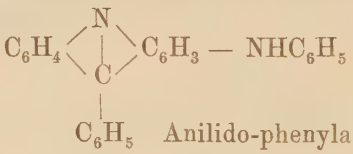
Acridylbenzoësäure.

Bis jetzt ist bei dieser Reaktion die Bildung eines Diacridins aber noch nicht beobachtet worden, sondern man hat stets nur Acridylbenzoësäuren und ähnliche erhalten.

Die Bildung von Diacridinen könnte man auch erwarten, wenn man die Dibenzoylverbindungen von disubstituierten aromatischen Diaminen mit Chlorzink behandelt, z. B.



Aber auch hier tritt die Bildung von Diacridinen im Sinne obenstehender Gleichung nicht ein, wie die Arbeit von Besthorn und Curtmann[1]) lehrt, sondern auch hier werden nur einfache Acridine gebildet, welche noch eine monosubstituierte Amidogruppe enthalten, z. B.:



Anilido-phenylacridin.

Eine andere Synthese der Acridine ist die Bildung derselben aus Diphenylamin durch Einwirkung chlorhaltiger Substanzen unter Vermittlung von Aluminiumchlorid. Auf diese Weise wurde zuerst von O. Fischer[2]) und dann von Bernthsen[3]) durch Einwirkung von Chloroform auf Diphenylamin Acridin erhalten und analog von Bernthsen aus Benzotrichlorid und Diphenylamin das Phenylacridin.

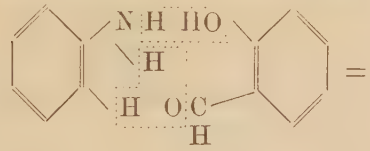
[1]) Ber. XXIV. 2045.
[2]) Ber. XVII. 101.
[3]) Ann. 224. 10.

Die Bildung des Acridins mittelst Chloroform entspricht völlig der Bildung aus Ameisensäure:

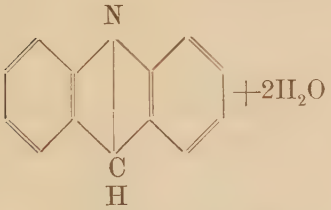
$$HCCl_3 + (C_6H_5)_2NH = C_6H_4 \begin{matrix} N \\ | \\ C \\ H \end{matrix} C_6H_4 + 3HCl. —$$

Auch durch Kondensation von Anilin mit einem ortho-disubstituierten Benzol ist es R. Möhlau[1]) gelungen, Acridin zu erhalten. Derselbe liess Anilin auf Salicylaldehyd einwirken und gelangte hierbei zum Acridin.

Der Prozess vollzieht sich nach folgender Gleichung:



Anilin. Salicylaldehyd



Acridin.

An die im obigen beschriebenen Methoden zur Gewinnung von Acridinen schliesst sich eine Reihe von Synthesen an, welche O. Fischer mit seinen Schülern in verschiedenen Arbeiten ausgeführt hat.

Hierher gehört zunächst eine Publikation von O. Fischer und Körner[2]) über das Chrysanilin. Die Verfasser erhielten aus dem Chrysanilin durch Diazotieren und Kochen der Diazoverbindungen mit absolutem Alko-

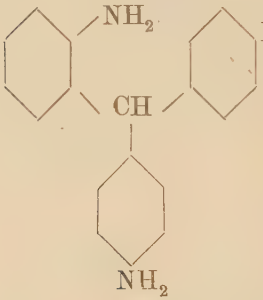
[1]) Ber. XIX. 2452.

[2]) Ber. XVII. 206.

hol eine Substanz, welche sich als identisch erwies mit dem von Bernthsen und Bender[1]) dargestellten Phenylacridin. Danach erscheint das Chrysanilin als ein Diamido-phenylacridin. Das Chrysanilin bildet sich nun auch beim Fuchsinprozess und zwar nahmen O. Fischer und Körner an, dass diese Bildung nach folgender Gleichung vor sich gehe:

$+ 2C_6H_5NH_2 =$

o-Toluidin. Anilin.



$- 4H$

o-Diparatriamidotriphenylmethan.

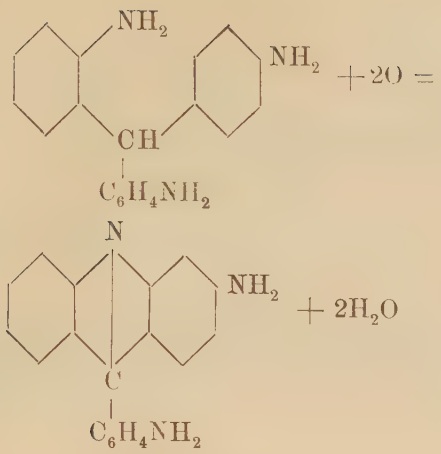
Die letztere Substanz würde dann durch weitere Oxydation in Chrysanilin übergehen.

Die genannten Forscher versuchten nun das Chrysanilin auf dem angedeuteten Wege synthetisch zu erhalten.

Zu dem Zweck wurde Orthodiparatriamidotriphenylmethan, welches aus Orthonitrobenzaldehyd und Anilin gewonnen wurde, bei 180° — 200° mit Arsensäure zusammengeschmolzen und hierbei eine Substanz erhalten, welche als identisch mit dem Chrysanilin festgestellt werden konnte. Der Bildungsprozess verläuft nach folgender Gleichung:

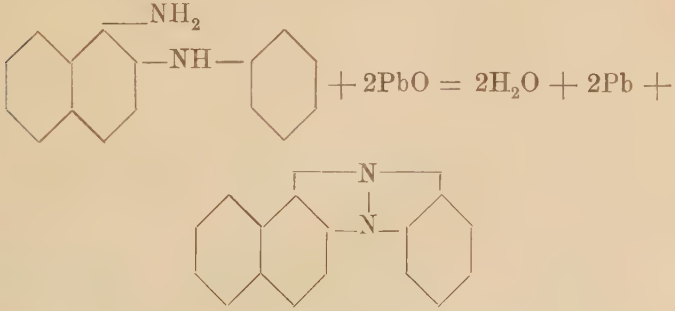
---

[1]) Ber. XVI. 1809.



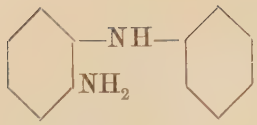
Chrysanilin.

In ähnlicher Weise verlaufen die Synthesen des Naphtophenazins und des Phenazins, welche im hiesigen Laboratorium von O. Fischer und Franck[1]) resp. von O. Fischer und Heiler[2]) ausgeführt wurden. Die Bildung des α-β-Naphtophenazins aus dem Phenylnaphtylendiamin durch Oxydation mit Bleioxyd lässt sich durch folgende Formel ausdrücken:



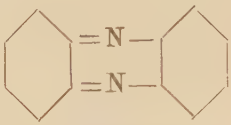
In analoger Weise verläuft die Darstellung des Phenazins aus dem Ortho-amidodiphenylamin durch Oxydation, wie folgende Gleichung zeigt:

[1]) Ber. XXVI. 108.
[2]) Ber. XXVI. 383.



$+ 2PbO = 2H_2O + 2Pb +$

o-Amidodiphenylamin

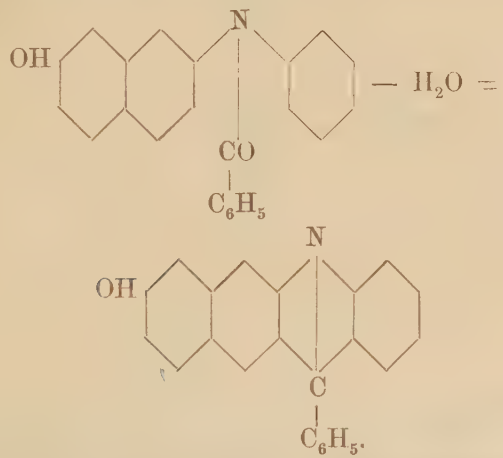


Phenazin.

Eine andere den obigen ähnliche Synthese, welche zum Acridin führt, findet sich in nachfolgender Arbeit.

A. Theoretischer Teil.

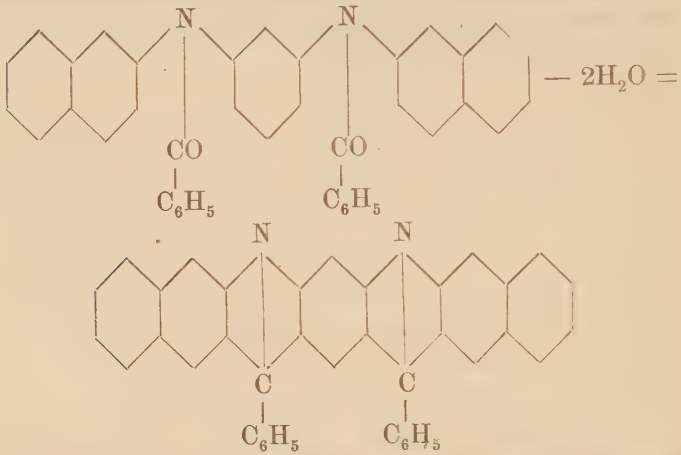
Die vorliegende Arbeit verfolgte zunächst den Zweck, vom Phenylamido-β-naphtol ausgehend zu einem Oxynaphtophenoacridin zu gelangen. Wenn nämlich der Imidwasserstoff im Phenylamido-β-naphtol durch Säurereste ersetzt wurde, musste durch Wasserabspaltung aus diesen die Bildung von Acridinen erwartet werden gemäss folgender Gleichung:



Im Verfolg dieser Idee wurde Phenylamido-β-naphtol mit Benzoylchlorid behandelt, wobei jedoch die Benzoylgruppe den Hydroxylwasserstoff und nicht den Imidwasserstoff ersetzte, was sich aus der Unlöslichkeit der Verbindung in verdünntem Alkali ergab. Beim Verschmelzen dieser Verbindung mit Chlorzink scheint indessen eine Wanderung der Benzoylgruppe nach dem Stickstoff stattzufinden; denn das entstandene Produkt zeigte in saurer Lösung die intensive grün-gelbe Fluorescenz der Acridine. Leider war es wegen Mangels

an Material nicht möglich, den fluorescierenden Körper zu isolieren. Zu einem ähnlichen Resultat führte die Einwirkung von Ameisensäure und Chlorzink auf Phenylamido-β-naphtol. Auch hier konnten keine nennenswerten Mengen der in saurer Lösung grün-braun fluorescierenden Base erhalten werden.

Bessere Resultate wurden erzielt bei der Einwirkung von Chlorzink auf β-Dinaphtyl-m-phenylendiamin, in welchem die Imidwasserstoffatome durch Säurereste ersetzt waren. Hier müsste nach der Gleichung:

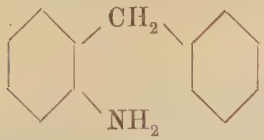


die Bildung eines Diacridins erwartet werden. Indessen resultierte auch hier, wie Besthorn und Curtmann[1]) für das analoge Diphenylderivat gezeigt haben, nur ein einfaches Acridin, das β-Naphtalido-phenonaphtophenylacridin.

Endlich ist es uns gelungen, die Reihe der Acridinsynthesen noch um eine neue Bildungsweise zu vermehren. Nach dem Vorgang von O. Fischer und Körner, welche, wie schon oben angeführt, durch Oxydation von Orthodiparatriamidotriphenylmethan zu einem substituierten Acridin, dem Chrysanilin, gelangten,

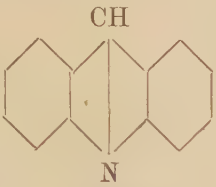
[1]) Ber. XXIV. 2041.

lag es nahe, an einem analogen Diphenylmethanderivat den Versuch zu bestätigen. Als ein geeigneter Körper erschien uns hierzu das Ortho-Amidodiphenylmethan, welches aus o-Nitrodiphenylmethan leicht erhalten werden kann. In der That zeigte sich nun, dass dieser Körper beim Destillieren über Bleioxyd das eigentliche Acridin liefert, gemäss der Gleichung:



$$+ 2PbO = 2H_2O + 2Pb +$$

Orthoamidodiphenylmethan



Acridin.

B. Experimenteller Teil.

I.

1. Phenylamido-β-naphtol (2,7).

$$C_{10}H_6 \begin{cases} NHC_6H_5 \ (2) \\ OH \quad (7). \end{cases}$$

Das Phenylamido-β-naphtol wurde zuerst von Clausius[1]) dargestellt, und zwar erhielt derselbe es bei der Darstellung von Dianilido-naphtalin aus Dioxynaphtalin und Chlorcalciumanilin. Wir haben dasselbe nach einem Verfahren von Kalle & Co.[2]) in Biebrich erhalten durch Erhitzen von Dioxynaphtalin (2,7) vom Schmelzpunkt 186° mit freiem Anilin.

---

[1]) Ber. XXII. 5170.

[2]) Ber. XXV. Ref. 205.

Das Reaktionsprodukt wird aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert, und man erhält hierbei die Base in kleinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 160°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2004 g Substanz mit CuO verbrannt gaben 0,0994 g H_2O und 0,6030 g CO_2.

Berechnet für $C_{16}H_{13}NO$.	Gefunden:
C = 81,70 %	82,06 %
H = 5,53 %.	5,51 %.

Das Phenylamido-β-naphtol ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Chloroform, sowie in verdünnter Kalilauge, weniger leicht in Benzol, unlöslich in Ligroin und Wasser.

Eisenchlorid fällt aus der alkoholischen Lösung dunkelgefärbte Flocken, die, mit Äther aufgenommen, eine schmutzig-grüne Färbung zeigen.

Mit Bromwasser wird ein roter flockiger Niederschlag gefällt; durch Einleiten von Chlor wird die alkoholische Lösung rot gefärbt, Wasser fällt aus dieser Lösung einen gelben Niederschlag, der sich in Äther mit roter Farbe löst.

Als Base bildet das Phenylamido-β-naphtol keine Salze mehr, da der negative Charakter der Hydroxylgruppe den basischen Charakter der Amidogruppe aufhebt. Versuche, mit alkoholischer Salzsäure ein Salz zu erhalten, blieben erfolglos, ebenso Versuche mit Pikrinsäure und anderen organischen Säuren.

Als Phenol dagegen bildet das Phenylamido-β-naphtol Salze mit Alkalien, Erdalkalien und Schwermetallen. Die mit $SrCl_2$, $HgCl_2$ und $ZnCl_2$ konnten jedoch nicht analysiert werden, da dieselben nicht krystallinisch zu erhalten waren.

Beim Versuch, ein Silbersalz darzustellen, wurde das Silbernitrat beim Erwärmen der Lösung sofort reduziert.

2. Benzolazo-oxy(2)-anilido(7)-naphtalin.

Dieser Azofarbstoff wird dargestellt durch Eingiessen einer Lösung von Diazobenzolchlorid (aus 0,4 g Anilin gewonnen) in die Lösung von 1 g Phenylamido-β-naphtol in wenig Alkohol. Nach einiger Zeit scheidet sich der Farbstoff in schönen, roten Nädelchen ab, welche nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 172° zeigen.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,2417 g Substanz gaben bei 12° und 733 mm Druck 26,3 cc N.

Berechnet für $C_{22}H_{17}N_3O$.	Gefunden:
N = 12,39 %	12,42 %

Der Farbstoff ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Eisessig, Benzol und verdünntem Alkali, unlöslich in Ligroin und Wasser.

3. Phenylamido-β-naphtolacetat.

$$C_{10}H_6\begin{cases}NH \cdot C_6H_5\\ O \cdot CO \cdot CH_3\end{cases}$$

1 g Phenylamido-β-naphtol wird mit etwas mehr als der berechneten Menge Acetylchlorid einige Stunden am Rückflusskühler im Wasserbade erwärmt. Das zähe, dunkelgrün gefärbte Reaktionsgemisch wird zur Zerstörung des überschüssigen Acetylchlorids mit Wasser behandelt und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält die Verbindung so in weissen sternförmig gruppierten Nadeln, welche bei 162° schmelzen.

Der Analyse zufolge liegt eine Monoacetylverbindung vor.

0,1751 g Substanz gaben 0,0847 g H_2O und 0,4985 g CO_2.

Berechnet für $C_{18}H_{15}NO_2$.	Gefunden:
C = 77,97 %	77,64 %
H = 5,41 %.	5,37 %.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Ligroin und Wasser, sowie in Alkalien.

4. Phenylamido-β-naphtolbenzoat.

$$C_{10}H_6 \begin{cases} NHC_6H_5 \\ O.COC_6H_5. \end{cases}$$

Phenylamido-β-naphtol wird mit einem geringen Überschuss von Benzoylchlorid im Ölbad auf 180° erhitzt und zum Schluss die Temperatur auf 200° gesteigert. Das grüne Produkt wird mehrfach mit Wasser ausgekocht, dann in Alkohol gelöst und vorsichtig Wasser zugesetzt. Zuerst scheiden sich harzige Massen ab, welche die Acridinreaktion zeigen. Aus dem Filtrat krystallisiert die Verbindung in grauen, warzenförmigen Gebilden vom Schmelzpunkt 137°. Dieselben sind in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, unlöslich dagegen in Ligroin, Wasser und verdünnten Alkalien.

0,2119 g Substanz gaben 0,0934 g H_2O und 0,6291 g CO_2.

Berechnet für $C_{23}H_{17}NO_2$.	Gefunden:
C = 81,41 %	80,96 %
H = 5,01 %.	4,90 %.

Besser lässt sich die Verbindung nach der Schotten-Baumann'schen Methode darstellen. Die Base wird in verdünntem Alkali gelöst und mit überschüssigem Benzoylchlorid versetzt. Bei tüchtigem Schütteln, und wenn die Masse stets alkalisch gehalten wird, bildet sich bald ein grau gefärbtes, amorphes Produkt. Dasselbe wurde abgesaugt und zur Entfernung von Benzoësäure mit Wasser gewaschen. Beim Um-

krystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin erhält man es in feinen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 137°.

Die letztere Bildungsweise, sowie die Unlöslichkeit der Benzoylverbindung in verdünntem Alkali beweist, dass die Benzoylgruppe in das Hydroxyl eingetreten ist. Die Bildung von Acridin bei der ersteren Darstellungsweise ist aber, wie schon oben erwähnt wurde, nur durch eine Wanderung der Benzoylgruppe an die Imidgruppe zu erklären, welche sich unter dem Einfluss der auftretenden gasförmigen Salzsäure unter gleichzeitiger Wasserabspaltung vollzieht.

5. Phenylamido-β-naphtomethyläther.

$$C_{10}H_6 \begin{cases} NHC_6H_5 \\ OCH_3. \end{cases}$$

Zur Darstellung dieser Verbindung werden 3 g Phenylamido-β-naphtol mit 0,75 g Kalihydrat und 1,8 g Jodmethyl in Methylalkohol gelöst und unter Rückfluss im Wasserbade erwärmt, bis sich Jodkalium aus der Lösung abgeschieden hat. Aus der alkoholischen Lösung wird die Verbindung mit Wasser in grünen Flocken ausgefällt, welche nach dem Absaugen mit verdünntem Alkali behandelt werden, um unverändertes Phenylamido-β-naphtol in Lösung zu bringen.

Der Rückstand ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und Chloroform, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. Aus sehr wenig Methylalkohol krystallisiert der Äther in weissen, seidenweichen Nadeln, welche bei 137—138° schmelzen. Aus wenig Benzol und Ligroin erhält man den Körper in sternförmig gruppierten Blättchen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1155 g Substanz gaben 0,0619 g H_2O und 0,3470 g CO_2.

Berechnet für $C_{17}H_{15}NO$:		
C =	81,92 %	81,93 %
H =	6,02 %.	5,95 %.

6. Phenylamido-β-naphto-äthyläther.

$$C_{10}H_6 \begin{cases} NHC_6H_5 \\ OC_2H_5 \end{cases}$$

Die Verbindung entsteht sehr glatt und in guter Ausbeute durch Erwärmen von 3 g Phenylamido-β-naphtol mit 0,75 g Kalihydrat und 2 g Jodäthyl in alkoholischer Lösung. Beim Erkalten krystallisiert der Äther aus. Derselbe wurde mit verdünnter Kalilauge gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält ihn hierbei in weissen sternförmig gruppierten Nadeln vom Schmelzpunkt 164°. Dieselben sind leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, in der Hitze auch in Ligroin und Eisessig. Die alkoholische Lösung zeigt schöne rötlich-blaue Fluorescenz.

0,1917 g Substanz gaben 0,1117 g H_2O und 0,5777 g CO_2.

Berechnet für $C_{18}H_{17}NO$.	Gefunden:
C = 82,13 %	82,18 %
H = 6,46 %.	6,47 %.

Versetzt man die alkoholische Lösung des Äthers mit Eisenchlorid, so scheiden sich rote Flocken ab, welche von Äther aufgenommen eine tiefrote Färbung zeigen.

An dieser Stelle sei noch folgender Versuch zur Darstellung eines Oxynaphtophenoacridins erwähnt:

1 Mol. Phenylamido-β-naphtol wurde mit der für 2 Mol. berechneten Menge Ameisensäure versetzt und im Ölbad ca. 5 Stunden auf 110° erhitzt. Sodann wurde Chlorzink hinzugefügt und die Temperatur auf 210° gesteigert und während 14 Stunden auf dieser Temperatur erhalten. Die dunkelgefärbte Schmelze wurde mit Alkohol und Salzsäure ausgekocht, wobei eine grün-braun fluorescierende Lösung erhalten wurde. Dieselbe wurde in Ammoniak gegossen und nach einiger Zeit Wasser hinzugesetzt. Die Base fiel hierbei in rosa Flocken aus. Dieselbe wurde mit Äther ausgeschüttelt und zeigte in dieser ätherischen Lösung eine schöne rötlich-

blaue Fluorescenz. Nach dem Verdampfen des Äthers erhält man die Base als amorphen, rosafarbenen Rückstand, indessen waren die Ausbeuten so gering, dass keine Analyse des Acridins möglich war.

II.

β-Dinaphtyl-m-phenylendiamin.

$$C_6H_4 \begin{cases} NHC_{10}H_7 \\ NHC_{10}H_7. \end{cases}$$

Das β-Dinaphtyl-m-phenylendiamin wurde nach den Angaben von Ruhemann[1]) durch Erhitzen von m-Phenylendiamin mit β-Naphtol dargestellt. Die Verbindung bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, weisse verfilzte Nadeln, während die Verbindung von genanntem Autor als violett gefärbt angegeben wird. Der Schmelzpunkt wurde bei 192° gefunden, und dürfte der loc. cit. angegebene Schmelzpunkt bei 126° auf einen Druckfehler zurückzuführen sein.

Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen stimmen auf die Formel $C_6H_4 \begin{cases} NHC_{10}H_7 \\ NHC_{10}H_7. \end{cases}$

0,1959 g Substanz lieferten bei 15° und 743 mm Druck 13,5 cc Stickstoff.

Berechnet für $C_{26}H_{20}N_2$.	Gefunden:
$N = 7{,}77\,\%$.	$7{,}88\,\%$.

Da die Ausbeuten nach diesem Verfahren nur gering sind, versuchten wir das Dinaphtyl-m-phenylendiamin, analog der Bildung des Diphenyl-m-phenylendiamins aus Resorcin und Anilin, durch Erhitzen von Resorcin mit β-Naphtylamin zu erhalten.

Zu dem Zwecke wurden 20 g Resorcin mit 43 g β-Naphtylamin im geschlossenen Rohr bei 180—200°

---

[1]) Ber. XIV. 2654.

9—10 Stunden erhitzt. Das gelblich-braun gefärbte Produkt wurde zuerst mit Wasser ausgekocht, wobei viel unverändertes Resorcin in Lösung ging, und dann mit Natronlauge behandelt, wodurch grosse Mengen eines Oxykörpers ausgezogen wurden, der indessen nicht krystallinisch erhalten werden konnte. Nachdem dann das unveränderte Naphtylamin im Dampfstrome abgetrieben war, hinterblieb ein violett gefärbter Körper, welcher sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als Dinaphtylamin erwies.

Ebenso erfolglos erwiesen sich Versuche, durch Zusatz von Chlorzink resp. Chlorcalcium zu dem Gemisch von Resorcin und β-Naphtylamin zum β-Dinaphtyl-m-phenylendiamin zu gelangen. In beiden Fällen wurde auch nur der oben erwähnte Oxykörper und Dinaphtylamin erhalten.

2. Dibenzoyl-β-dinaphtyl-m-phenylendiamin.

$$\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ H_5C_6OC \end{matrix}\!\!>\!N - C_6H_4 - N\!<\!\!\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ COC_6H_5 \end{matrix}.$$

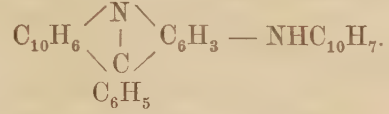
Diese Verbindung wird erhalten durch Erhitzen von β-Dinaphtyl-m-phenylendiamin mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzoylchlorid im Ölbad auf 120°. Man erhält hierbei die Verbindung als eine tiefrot gefärbte Schmelze, und zwar rührt die rote Färbung von schon gebildetem salzsauren Acridin her. Beim Umkrystallisieren aus Toluol unter Zusatz von etwas Ligroin erhält man anfangs noch ein stark gefärbtes Produkt; dasselbe wird zur Entfernung des Farbstoffs häufig mit Toluol gewaschen und mehrmals umkrystallisiert. Hierbei erhält man die Verbindung in weissen, krustenförmigen Gebilden, welche bei 214° schmelzen. Dieselben sind in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ausser Ligroin leicht löslich, unlöslich in Wasser.

Der Analyse zufolge sind zwei Benzoylgruppen in das Dinaphtyl-m-phenylendiamin eingetreten:

0,1922 g Substanz gaben bei 11° und 748 mm Druck 8,3 cc N.

Berechnet für $C_{40}H_{28}N_2O_2$.	Gefunden:
N = 4,92 %	5,06 %

3. β-Naphtalidophenonaphtophenylacridin.



Bei der Darstellung dieses Acridins haben wir gefunden, dass es keinen wesentlichen Unterschied ausmacht, ob man die Dibenzoylverbindung des β-Dinaphtyl-m-phenylendiamins mit Chlorzink verschmilzt, oder ob man das Gemisch von Benzoësäure und der Base der Chlorzinkschmelze unterwirft.

Die Dibenzoylverbindung wird mit der $2^1/_2$fachen Menge Chlorzink im Ölbade auf 240° erhitzt, wobei die Schmelze sich dunkel färbt und zu schäumen beginnt. Sobald dieses vorüber ist und die Schmelze beim Umschwenken des Kolbens ruhig fliesst, ist die Reaktion beendet. Man löst die Schmelze in Alkohol und setzt, wenn alles in Lösung gegangen ist, alkoholisches Kali hinzu und kocht damit kurze Zeit. Aus dem Filtrat fällt man mit Wasser das Naphtalidophenonaphtophenylacridin als gelben flockigen Niederschlag aus. Derselbe wird abgesaugt und aus Benzol krystallisiert. Das Acridin scheidet sich in feinen, gelben Nädelchen ab, welche bei 244° schmelzen. Dieselben sind leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, unlöslich in Ligroin und Wasser. Die Lösungen zeigen prachtvolle gelb-grüne Fluorescenz. Die Salze des Naphtalidophenonaphtophenylacridins sind rot gefärbt und besitzen einen ausgesprochenen Farbstoffcharakter, jedoch zeigen die Lösungen derselben keine Fluorescenz mehr.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1949 gr Substanz mit $PbCrO_4$ verbrannt gaben 0,6368 gr CO_2 und 0,0933 g H_2O.

Berechnet für $C_{33}H_{22}N_2$.	Gefunden:
C = 88,78 %	89,07 %
H = 4,93 %.	5,31 %.

III.

Ortho-Amidodiphenylmethan.

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH_2 \diagdown \\ \diagdown NH_2\end{matrix} C_6H_5.$$

Diese Verbindung wurde gewonnen durch Reduktion von Orthonitrodiphenylmethan, welches nach den Angaben von Geigy und Königs[1]) aus Orthonitrobenzylchlorid und Benzol mittelst Aluminiumchlorid dargestellt wurde.

Orthonitrodiphenylmethan wird in wenig Alkohol gelöst und diese Lösung allmählich in ein kochendes Gemisch von Zinn und Salzsäure eingetragen. Die Reduktion geht ziemlich langsam vor sich. Wenn alles Öl umgewandelt ist, lässt man langsam abkühlen. Das Zinndoppelsalz scheidet sich beim Erkalten in weissen Krystallen ab. Dieselben werden abgesaugt, in Wasser gelöst, und aus der heissen Lösung mit Schwefelwasserstoff das Zinn ausgefällt. Das Filtrat wird eingedampft, und das salzsaure Salz resultiert so als eine schwachgelblich gefärbte Masse. Das Salz ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Zur Krystallisation wird dasselbe in wenig Alkohol gelöst, und im Exsiccator die Hauptmenge des Lösungsmittels verdunstet. Man erhält das Salz so in weissen warzenförmigen Gebilden, welche nach mehrmaligem Auswaschen mit Äther bei 175° schmelzen.

---

[1]) Ber. XVIII. 2402.

Eine Chlorbestimmung des salzsauren Orthoamidodiphenylmethans lieferte folgende Werte:

0,3085 g Substanz lieferten 0,1997 g AgCl = 0,0494 g Cl.

Berechnet für $C_{13}H_{13}N$. HCl.	Gefunden:
Cl = 16,17 %	16,01 %

Aus der wässrigen Lösung des salzsauren Orthoamidodiphenylmethans wird durch Natronlauge die Base in Freiheit gesetzt. Dieselbe wird durch Abtreiben mit Wasserdampf gereinigt, mit Äther ausgezogen und nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers als ein leicht bewegliches, dunkelrotes Öl erhalten, welches auf keine Weise krystallinisch erhalten werden konnte.

Der Versuch, ein Platindoppelsalz der Base zu erhalten, blieb erfolglos, weil dieselbe beim Erwärmen das Platinchlorid sofort reducierte.

Acetylamidodiphenylmethan.

$$CH_2 \begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_4NH \cdot C_2H_3O. \end{cases}$$

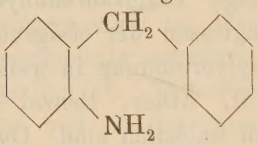
Orthoamidodiphenylmethan wird in Eisessig gelöst und mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid einige Zeit gekocht. Beim Eingiessen der essigsauren Lösung in Wasser fällt die Acetylverbindung in weissen Flocken aus, welche in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig leicht löslich, in Ligroin unlöslich sind. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol oder aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin erhält man die Verbindung in schönen, weissen, sternförmig gruppierten Nadeln vom Schmelzpunkt 135°.

0,2145 g Substanz gaben 0,1266 g H_2O und 0,6282 g CO_2.

Berechnet für $C_{15}H_{15}NO$.	Gefunden:
C = 80,00 %	79,89 %
H = 6,66 %.	6,55 %.

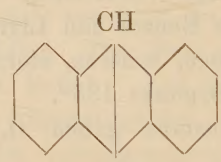
Synthese des Acridins aus o-Amidodiphenylmethan.

Orthoamidodiphenylmethan wurde aus einem kleinen Fraktionierkölbchen über zum Glühen erhitztes Bleioxyd destilliert. In der Vorlage wurde ein gelb gefärbtes Öl erhalten, welches teilweise zu feinen gelben Nadeln erstarrte. Das Destillat wurde mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat scharf getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers blieb ein gelbes Öl, welches im Exsiccator fast vollständig zu gelben Nadeln erstarrte. Die Krystalle wurden durch Waschen mit Ligroin von dem daran haftenden Öl befreit und zeigten hierauf den Schmelzpunkt 107°. Die verdünnten Lösungen fluorescierten schön blau-grün, und aus der Lösung des Körpers in Benzol wurde durch Pikrinsäure ein gelbes schwerlösliches Pikrat ausgefällt. Das Produkt ist demgemäss Acridin. Die Bildung desselben aus Orthoamidodiphenylmethan erfolgt nach folgender Gleichung:



$$+ 2PbO = 2H_2O + 2Pb +$$

o-Amidodiphenylmethan



Acridin.

Die vorliegende Arbeit wurde im S.-S. 1892 und W.-S. 1892/93 im Universitätslaboratorium zu Erlangen auf Veranlassung des Herrn Professors Dr. O. Fischer angefertigt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. O. Fischer, für die meinen Arbeiten bereitwilligst gewährte Unterstützung und Teilnahme meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.